



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01J 20/18</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/00723</b> (43) Date de publication internationale: 9 janvier 1997 (09.01.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00956</p> <p>(22) Date de dépôt international: 20 juin 1996 (20.06.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/07401 21 juin 1995 (21.06.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT REGIONAL DES MATERIAUX AVANCES (IRMA) [FR/FR]; Place Jean-Monnet, F-56270 Ploemeur (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HAMON, Christian [FR/FR]; 41, chemin de Porcé, F-44600 Saint-Nazaire (FR). LE LAMER, Olivier [FR/FR]; 1, chemin des Viviers, Pointe de Perello, F-56270 Ploemeur (FR).</p> <p>(74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>
<p>(54) Title: DEALUMINISED Y ZEOLITE, METHOD FOR MAKING SAME AND USE OF SAID ZEOLITE FOR ADSORBING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF STEAM</p> <p>(54) Titre: ZEOLITHE Y DESALUMINEE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON APPLICATION A L'ADSORPTION DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS EN PRESENCE DE VAPEUR D'EAU</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A dealuminised Y zeolite with a faujasite structure, characterised in that it has an overall atomic Si/Al ratio higher than about 40, an atomic percentage of Na lower than 0.1 wt %, and a crystal lattice parameter, in the cubic system, of less than about 24.2, preferably 24.1-24.2, is disclosed. A method for making said zeolite, and its use for adsorbing volatile organic compounds in the presence of steam, are also disclosed.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne une zéolithe Y désaluminée de structure faujasite, caractérisée par: un rapport atomique global Si/Al supérieur à environ 40, un pourcentage de Na atomique inférieur à 0,1 % en masse, un paramètre de maille cristalline, dans le système cubique, inférieur à environ 24,2 et de préférence compris entre 24,1 et 24,2. Elle concerne également son procédé de fabrication et son application à l'adsorption des composés organiques volatils en présence de vapeur d'eau.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slavénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**Zéolithe Y désaluminée, son procédé de fabrication et son application à l'adsorption des composés organiques volatils en présence de vapeur d'eau**

5 La présente invention concerne des zéolithes Y hydrophobes à haut rapport Si/Al obtenues à partir d'une zéolithe Y hydrophile, leur procédé de fabrication ainsi que leurs applications pour l'adsorption des composés organiques volatils (COV).

10 Les zéolithes sont des silicoaluminates tétraédriques de la famille des tectosilicates. La structure se décrit par un enchainement de tétraèdres  $AlO_4-SiO_4$  avec mise en commun des atomes d'oxygène.

Ces solides cristallisés ont une structure microporeuse faite de canaux et cavités dont la taille varie, selon le type de zéolithe, de 3 à 13 Å. Leur surface spécifique est très importante et peut atteindre  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , dans le cas de la zéolithe Y.

15 Il existe des zéolithes naturelles et des zéolithes de synthèse. Les applications industrielles majeures concernent essentiellement les zéolithes de synthèse. On connaît aujourd'hui plus de 200 structures différentes, mais moins de dix d'entre elles connaissent réellement des applications significatives.

20 Les principales applications des zéolithes concernent la catalyse, l'échange d'ions et l'adsorption.

Leur propriété d'adsorption est liée à la structure microporeuse, à la taille des pores (effet de tamis moléculaire) et à la présence de cations qui induisent une affinité pour les molécules polaires telles que l'eau.

25 L'objectif de la présente invention a été la mise au point de zéolithes Y modifiées pour permettre le traitement d'effluents contenant des COV et chargés de vapeur d'eau. Un tel traitement des effluents à faible teneur en COV est conçu en vue de leur concentration par des cycles adsorption / désorption pour les traiter ensuite dans des conditions économiquement acceptables (récupération ou transformation en  $CO_2$  par voie thermique ou catalytique). Il fallait donc pouvoir disposer d'une zéolithe Y présentant un faible pouvoir d'adsorption d'eau, mais conservant toutefois une bonne capacité d'adsorption des COV, c'est-à-dire une bonne structure cristalline.

35 A cet effet, la présente invention vise une zéolithe Y désaluminée de structure faujasite, caractérisée par:

- un rapport atomique global Si/Al supérieur à environ 40,
- un pourcentage de Na atomique inférieur à 0,1 % en masse,
- un paramètre de maille cristalline, dans le système cubique, inférieur à

environ 24,2 et de préférence compris entre 24,1 et 24,2.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la zéolithe présente une surface spécifique supérieure à 700 et de préférence supérieure à 750 m<sup>2</sup>/g.

5 La présente invention se rapporte également à un procédé de fabrication de la zéolithe précitée. Il est caractérisé en ce que :

a) on soumet une zéolithe Y à un échange des ions Na<sup>+</sup> par des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, en la faisant réagir avec un sel d'ammonium jusqu'à l'obtention d'un pourcentage de sodium atomique inférieur à environ 1 %, la réaction  
10 s'effectuant en suspension sous agitation à température supérieure à environ 130°C avec une concentration élevée en sel d'ammonium, par exemple supérieure à 700 g/l dans le cas de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

b) on procède à la désalumination de la zéolithe issue de l'étape précédente par traitement thermique à une température de 700 à 900°C pendant une  
15 durée de 30 min. à 3 h, de préférence de 1 h à 2 h, avec une pression partielle de vapeur d'eau comprise entre 0,1 et 1 atm., et

c) la zéolithe ainsi désaluminée est alors soumise à une étape de minéralisation de l'aluminium par attaque à l'aide d'un acide minéral fort, utilisé en excès, à une température avantageusement maintenue entre 20  
20 et 60°C.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, la réaction d'échange des ions Na<sup>+</sup> par les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est avantageusement réitérée au moins deux fois, et de préférence quatre fois, après filtration pour séparer la zéolithe de la suspension réactionnelle.

25 Selon une autre caractéristique de l'invention, à l'issue de l'opération d'échange, on procède à des opérations de lavage, de séchage et de tamisage.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'opération de déminéralisation est conduite en présence d'un excès d'acides forts, notamment choisis parmi les acides nitrique et chlorhydrique.  
30

Selon une autre caractéristique de l'invention, la température réactionnelle au cours de l'étape de minéralisation est maintenue entre 30 et 50°C.

35 Selon une autre caractéristique de l'invention, à l'issue de l'étape de minéralisation, on procède à des opérations de lavage, de séchage et de tamisage.

Les zéolithes Y de départ utilisées ont un rapport atomique Si/Al supérieur à 2,5 et une surface spécifique supérieure à 800 m<sup>2</sup>/g.

Selon l'invention, cette zéolithe est soumise tout d'abord à un échange des ions Na<sup>+</sup> par NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, avantageusement par traitements successifs, avec une solution d'un sel d'ammonium.

La teneur en Na initialement voisine de 10% sur zéolithe séchée à 1000°C doit être, après échange, inférieure à 1%, soit un taux de remplacement du sodium > 90%.

L'échange Na<sup>+</sup> par NH<sub>4</sub><sup>+</sup> relève des techniques connues de l'homme de l'art. La réaction est réglée par la thermodynamique. On opère en réacteur batch, par exemple selon des conditions précisées dans l'exemple ci-après.

Pour atteindre des taux élevés d'échange avec la zéolithe Y, il est nécessaire de réaliser plusieurs opérations successives. Entre chacune d'elles, la zéolithe est séparée de sa suspension réactionnelle par filtration, puis l'on renouvelle l'opération dans les mêmes conditions. Ce produit sera dénommé dans la suite NH<sub>4</sub>Y.

A la fin de l'échange, le produit est lavé à l'eau déminéralisée, par exemple sur filtre à bande pour éliminer l'excès de nitrate d'ammonium. Il est ensuite séché à l'étuve à 100°C sur plateaux, puis tamisé pour éliminer les agrégats supérieurs à 200 µm.

On peut également et avantageusement sécher le gâteau de filtre dans un tour d'atomisation : cela nécessite alors de le remettre en suspension dans de l'eau déminéralisée pour permettre son alimentation dans l'atomiseur sous forme de gouttelettes. L'avantage de cette technique est d'obtenir une poudre dont la taille et la forme des particules, ainsi que la teneur en H<sub>2</sub>O sont homogènes.

La perte au feu à 1000°C du produit NH<sub>4</sub>Y doit être comprise entre 20 et 40%, et de préférence entre 25 et 35%.

La zéolithe, sous sa forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est ensuite soumise à un traitement thermique sous vapeur d'eau à haute température. Au cours de ce traitement, l'eau réagit avec la zéolithe, avec pour conséquence l'extraction d'une partie de l'aluminium en position tétraédrique dans la zéolithe.

La quantité d'aluminium extraite dépend des conditions du traitement, et en particulier de la température, du temps et de la pression

de vapeur d'eau. Ce traitement peut être mis en oeuvre en balayant la zéolithe positionnée sur des plateaux par un mélange d'air et de vapeur d'eau, mais on peut avantageusement réaliser cette opération en continu dans un four tournant à chauffage indirect.

5 Le produit  $\text{NH}_4\text{Y}$  est alimenté en continu dans le four et la quantité d'eau contenue dans cette zéolithe peut être suffisante pour assurer dans le four une pression partielle de vapeur d'eau suffisante pour permettre un taux d'extraction de l'aluminium compatible avec l'objet de l'invention.

10 Il importe, bien entendu, de conserver la structure de la zéolithe et une cristallinité suffisamment élevée. Au cours de ce traitement, il y a également départ d'ammoniac et l'on obtient une forme dite acide, que l'on dénommera dans la suite HY.

Après avoir extrait l'aluminium de la charpente, celui-ci se retrouve physiquement dans la zéolithe et sa porosité sous différentes formes non tétraédriques facilement minéralisables.

On procède à une minéralisation de ces formes aluminiques par attaque acide, mais on ne peut exclure d'extraire également et directement de l'aluminium de la charpente.

20 L'acide utilisé pour ce traitement est un acide minéral qui peut être, par exemple, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique.

Il s'est avéré que la réaction d'attaque acide pour la minéralisation de l'aluminium est très exothermique. Sur le plan chimique, la consommation d'acide est de 3 moles d'acide ( $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HCl}$ ) par atome  
25 gramme d'aluminium.

Dans le cas de certaines zéolithes, il est nécessaire, pour obtenir une minéralisation convenable, d'opérer dans des conditions sévères (concentration acide et température élevée) avec un large excès d'acide.

30 Dans le cas présent, la réaction est très rapide. On peut donc ajuster la quantité d'acide à la quantité d'aluminium à extraire, sur la base de 3 moles  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  par Al, soit 27 g d'aluminium, avec toutefois un léger excès compris entre 5 et 10%. On opère, par exemple, à une température de  $60^\circ\text{C}$  pendant 2 h.

35 Toutefois, dans le cadre de cette invention, il s'est révélé intéressant d'opérer avec un large excès d'acide, en contrôlant la température de réaction fixée à un bas niveau.

En effet, il s'avère que la réaction de minéralisation se produit dès la température ambiante et l'on note, lorsque l'on ajoute l'acide sur la suspension de zéolithe, une élévation rapide de la température.

En opérant avec un large excès d'acide, on modifie la concentration en proton et par voie de conséquence, les processus chimiques intervenant dans le milieu.

En contrôlant la température, par exemple en positionnant, à l'échelle laboratoire, le réacteur dans un bain thermostaté, on contrôle la cinétique de désalumination et la quantité d'aluminium extraite par le temps de réaction.

Après attaque acide, la zéolithe est filtrée, lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer l'excès acide, puis séchée à l'étuve à 100°C.

Différentes méthodes d'analyse ont été mises en oeuvre pour caractériser les produits à chaque étape de la fabrication :

\* Diffraction des rayons X pour la cristallinité et la mesure de maille, avec un diffractomètre Phillips équipé d'un goniomètre graphite, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

\* Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote selon la méthode BET (Sorptomatic Fisons), et composition élémentaire (% Si, % Al, % Na) par méthode ICP (UNICAM).

**EXEMPLE : Echange  $Na^+$  par  $NH_4^+$**

On utilise une zéolithe Y sous forme sodique commerciale. Cette zéolithe a un rapport Si/Al de 2,65 et son paramètre de maille cristalline (système cubique) est de 24,65 Å, et la surface spécifique selon la méthode BET de 830 m<sup>2</sup>/g.

Ce produit est soumis à un échange des ions  $Na^+$  par  $NH_4^+$ , dans les conditions suivantes :

- 25 kg NaY sous forme de poudre sont mis en suspension, avec agitation dans 100 l d'une solution de nitrate d'ammonium à 700 g/l dans un réacteur autoclave double enveloppe en Inox 304 L, muni d'un agitateur.

- La température est montée à 140°C à l'aide d'un fluide caloporteur. On maintient la réaction à cette température pendant 1 h. On filtre la zéolithe sur filtre à bande et l'on renouvelle cette opération dans les mêmes conditions.

- On effectue ainsi quatre échanges successifs dans les mêmes conditions. Après le quatrième échange, la zéolithe échangée  $NH_4^+$  est lavée à l'eau

déminéralisée par percolation sur le filtre à bande. Ce produit est ensuite séché à l'étuve à 100°C sur plateau, puis tamisé pour éliminer les agrégats de taille supérieure à 200 µm.

5 La teneur en sodium de cette forme ammonium de la zéolithe Y est de 0,9 % sur son poids sec et la perte au feu à 1000°C de 28 %.

Traitement thermique sous vapeur d'eau

On effectue ce traitement dans un four tournant de laboratoire à chauffage électrique indirect. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- tubes en acier réfractaire FeCrAl,
- 10 - diamètre de 60 mm,
- longueur chauffée 70 cm.

Des mesures de température dans le tube au niveau de la zone chauffée ont montré que la zone isotherme située au centre du four correspondait à environ la moitié de la longueur du four (zone isotherme 15 signifiant que l'écart entre température maximale et température minimale n'excède pas 20°C).

Par température de traitement, on entendra la moyenne de la température dans cette zone, soit par exemple 860°C si la température maximale est de 870°C et la température minimale de 850°C.

20 La poudre de zéolithe NH<sub>4</sub>Y est alimentée dans ce four par une vis préalablement étalonnée. Tous les essais ont été effectués à 70 g/h de produit à l'entrée (NH<sub>4</sub>Y à perte au feu 28 %).

Les paramètres du four qui régissent, pour une poudre déterminée, le temps de séjour, sont la vitesse de rotation et l'inclinaison. Ils ont été 25 réglés de manière à avoir un temps de séjour dans la zone isotherme voisin de 1 h. La pression partielle de vapeur d'eau nécessaire à la désalumination est assurée par l'eau contenue dans la zéolithe. Toute une série d'essais est effectuée, en faisant varier la température de 700 à 900°C. La température optimale se situe entre 820 et 880°C et de préférence entre 30 830 et 860°C.

Pour chaque essai, on opère pendant 14 h en régime, afin de récupérer environ 1 kg de produit.

Dans ces conditions de traitement, il s'est avéré que la température optimale se situait entre 820 et 880°C et de préférence entre 830 et 860°C. 35 Au-delà, on enregistre une perte de cristallinité trop importante. Le paramètre de maille mesuré avec du silicium comme étalon interne, doit



être inférieur à 24,26 Å et de préférence compris entre 24,21 et 24,25 Å.

#### Attaque acide

On utilise, pour cette expérience, 200 g HY préparés dans les conditions décrites précédemment, à une température de 850° et environ 1h de temps de séjour dans la zone isotherme.

Ce produit a un paramètre de maille de 24,23 Å. On met sous agitation, dans un ballon en verre de 3 l, les 200 g HY dans 600 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée à température ambiante (18°C), et l'on ajoute en 10 mn 500 g d'HNO<sub>3</sub> à 58% soit un excès de 35% par rapport à la stoechiométrie de la réaction sur la base d'un rapport Si/Al de 80.

Le ballon est immergé dans un bain thermostaté. Dès ajout de l'acide, la température augmente rapidement, due à l'exothermicité et l'on maintient l'agitation à cette température pendant 2 h.

Le produit est ensuite filtré et lavé avec 2 l d'eau déminéralisée sur entonnoir filtrant, puis séché à 100°C.

La zéolithe Y ainsi traitée a un rapport Si/Al global de 78, un paramètre de maille de 24,17 Å et une surface spécifique de 780 m<sup>2</sup>/g.

Cet exemple n'est bien sûr pas limitatif.

On peut obtenir toute une série de zéolithes Y à différents rapports Si/Al en modifiant les conditions du traitement thermique et/ou celles de l'attaque acide.

Ces produits sont appliqués à l'épuration d'effluents contenant des COV en présence d'humidité.

L'exemple ci-après est appliqué à un mélange de deux solvants : xylène et acétate de butyle en présence d'eau. Ces deux solvants sont caractéristiques des cabines de peinture utilisées dans l'industrie automobile.

Cet exemple n'est bien sûr pas limitatif. Etant donné le caractère non polaire de ces solvants, la zéolithe Y de rapport 78, dont la préparation a été décrite ci-avant, convient parfaitement.

Par contre, pour des solvants plus polaires, on peut diminuer le rapport Si/Al de manière très précise à partir des conditions opératoires du traitement thermique, puis du traitement acide.

#### Test d'adsorption en lit fixe traversé

Préparation de la zéolithe pour test

La zéolithe Y de rapport Si/Al : 78 décrite précédemment, est mise en forme de pastilles d'un diamètre de 5 mm avec 20 % SiO<sub>2</sub> introduit sous

forme de sol de silice.

Ces pastilles sont concassées puis tamisées à 0,5 - 1 mm. On utilise 25 cm<sup>3</sup> de cette zéolithe en granules comprises entre 0,5 et 1 mm pour le test d'adsorption.

5 Le dispositif de test est le suivant :

Le réacteur, entouré de coquilles chauffantes, a un diamètre de 19 mm. La zéolithe est positionnée dans ce réacteur. Le gaz à traiter contenant les solvants (xylène et acétate de butyle) et l'eau est préparé à partir de saturateurs à température contrôlée et des lois de tension de  
10 vapeur. Les débits sont réglés par des débitmètres massiques.

Avant le test d'adsorption, la zéolithe est traitée sous air (250 NI/h) à 400°C pendant 1 heure, pour activer la zéolithe en la débarrassant de son eau résiduelle.

Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

- 15 - débit total : 500 NI/h  
- VVH : 20000 h<sup>-1</sup> soit une vitesse linéaire de 0,5 m/s  
- température de l'adsorption : 18°C  
- concentration en COV (100 ppmv) : xylène : 60 ppmv  
acétate de butyle : 40 ppmv  
20 - humidité relative : 70 % à 20°C.

L'expérience est suivie par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID. On arrête l'expérience lorsque la concentration en COV (xylène et acétate de butyle) en sortie est supérieure à 10 ppm.

La quantité de COV adsorbée est déduite par intégration des courbes  
25 de fuite et la quantité d'eau à partir de la pesée de l'adsorbant après essai.

Dans ces conditions, les résultats de l'expérience sont les suivants :

- quantité de COV adsorbée par la zéolithe en % poids : 18 % (ceci tient compte de la correction sur le liant SiO<sub>2</sub>)  
- quantité d'eau adsorbée : 1,5 %.

30 On a procédé à la régénération de la zéolithe à 180°C dans les conditions suivantes sous air saturé en vapeur d'eau à 80°C :

- débit : 50 NI/h  
- temps : 2 heures.

35 Au bout d'une heure, le taux de régénération est supérieur à 95 % et complet au bout de deux heures.

On effectue à nouveau un essai d'adsorption. Les résultats sont

identiques à la première expérience.

On a renouvelé l'expérience et montré que l'on retrouve les mêmes performances. Les résultats sur cinq cycles adsorption / désorption sont illustrées sur les courbes de fuite représentées à la figure annexée, qui  
5 montre bien que l'on retrouve la même capacité d'adsorption.

On précisera enfin que la zéolithe selon l'invention peut être utilisée comme adsorbant de COV en présence de vapeur d'eau, aussi bien à température ambiante qu'à des températures plus élevées, par exemple voisine de 50°C.

10 Enfin, les résultats suivants illustrent l'influence de l'humidité relative et de la température d'adsorption, en conservant par ailleurs les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

15	Température d'adsorption en °C	H.R. % à 20°C	% COV	%H <sub>2</sub> O
	18	70	18,5	1,5
	18	80	13,4	5,4
	18	90	11,4	11,1
	50	70	18,5	<0,5
20	50	80	13,6	<0,5
	50	90	11,3	<0,5

25 La figure unique ci-jointe représente les courbes de fuite obtenues sur Zéolithe Y dans les conditions ci-après :

- 5 cycles adsorption / désorption
- adsorption :    VVh = 20 000 h-1                      Débit = 500 l/h  
                               volume adsorbant = 25 cm<sup>3</sup>    Masse adsorbant = 9 g  
                               liant = 20 %                                      Teneur en COV = 100 ppm
- régénération : VVh : 2000 h-1  
                               180° C air saturé en vapeur d'eau à 80° C

### REVENDICATIONS

1. Zéolithe Y désaluminée de structure faujasite, caractérisée par :

- un rapport atomique global Si/Al supérieur à environ 40,
- un pourcentage de Na atomique inférieur à 0,1 % en masse,
- 5 - un paramètre de maille cristalline, dans le système cubique, inférieur à environ 24,2 et de préférence compris entre 24,1 et 24,2.

2. Zéolithe selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique supérieure à 700 et de préférence supérieure à 750 m<sup>2</sup>/g.

10 3. Procédé de fabrication d'une zéolithe selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que :

a) on soumet une zéolithe Y à un échange des ions Na<sup>+</sup> par des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, en la faisant réagir avec un sel d'ammonium jusqu'à l'obtention d'un pourcentage de sodium atomique inférieur à environ 1 %, la réaction  
15 s'effectuant en suspension sous agitation à température supérieure à environ 130°C avec une concentration élevée en sel d'ammonium, par exemple supérieure à 700 g/l dans le cas de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

b) on procède à la désalumination de la zéolithe issue de l'étape précédente par traitement thermique à une température de 700 à 900°C pendant une  
20 durée de 30 mn à 3 h, de préférence de 1 h à 2 h, avec une pression partielle de vapeur d'eau comprise entre 0,1 et 1 atm., et

c) la zéolithe ainsi désaluminée est alors soumise à une étape de minéralisation de l'aluminium par attaque à l'aide d'un acide minéral fort, utilisé en excès, à une température avantageusement maintenue entre 20  
25 et 60°C.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la réaction d'échange des ions Na<sup>+</sup> par les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est réitérée au moins deux fois après filtration pour séparer la zéolithe de la suspension réactionnelle.

30 5. Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le traitement thermique de l'étape de désalumination est effectué à une température comprise entre 820 et 880°C, et de préférence entre 830 et 860°C.

35 6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que, à l'issue de l'opération d'échange, on procède à des opérations de lavage, de séchage et de tamisage.

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que l'opération de déminéralisation est conduite en présence d'un excès d'acides forts, notamment choisis parmi les acides nitrique et chlorhydrique.

5 8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que la température réactionnelle au cours de l'étape de minéralisation est maintenue entre 30 et 50°C.

9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que à l'issue de l'étape de minéralisation, on procède à des opérations de lavage, de séchage et de tamisage.

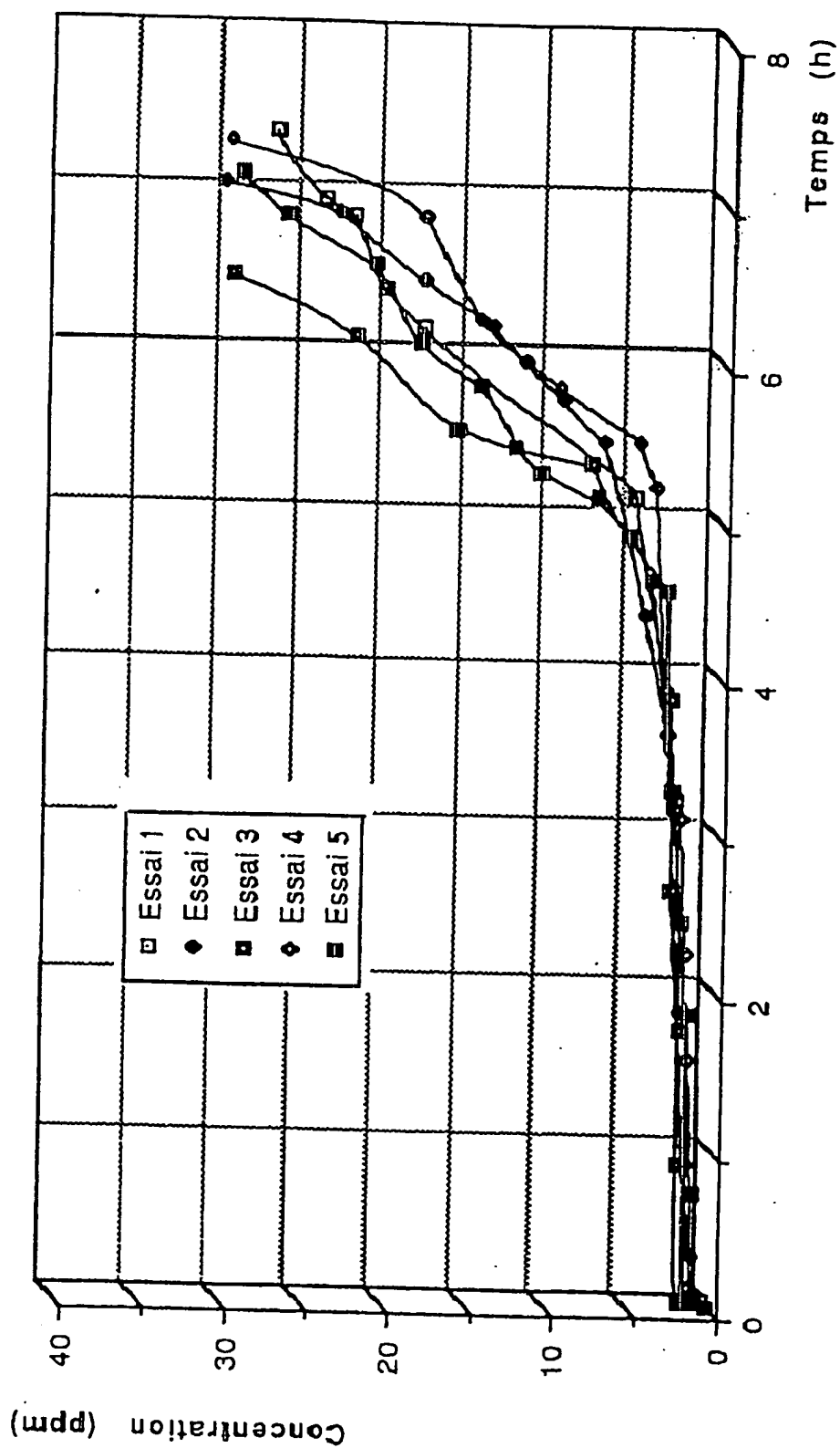
10 10. Application de la zéolithe selon l'une des revendications 1 et 2 ou telle qu'obtenue par un procédé selon l'une des revendications 3 à 9, à l'adsorption des COV en présence de vapeur d'eau.

11. Application selon la revendication 10, caractérisée en ce que les COV comportent un mélange de xylène, d'acétate de butyle et d'eau.

12. Application selon les revendications 10 et 11, caractérisée en ce que l'on opère à une température voisine de la température ambiante.

13. Application selon les revendications 10 et 11, caractérisée en ce que l'on opère à une température de l'ordre de 50°C.

1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/00956

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B01J20/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 059 567 (LINSTEN) 22 October 1991 see column 2-3; example 1 see column 7-8; claims 1-27 ---	1,3,4,6
A	GB,A,1 186 934 (ESSO RESEARCH) 8 April 1970 see page 11; example 3 see page 12-13; claims 1-15 ---	1,3,4,7
A	FR,A,2 418 198 (UNION CARBIDE) 21 September 1979 see page 13, line 13 - page 15, line 20 --- -/--	1,3-6,10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10 October 1996</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31. 10. 96</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Wendling, J-P</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No  
PCT/FR 96/00956

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEM. ING. TECHN. WEINHEIM, vol. 66, no. 10, 1992, pages 915-925, XP002015639 W. OTTEN: "EINSATZMÖGLICHKEITEN HYDROPHOBER ZEOLITHE IN DER ADSORPTIONSTECHNIK" see page 916, column 2 see page 919, column 2 - page 920, column 1</p>	1,10,11
A	<p>--- W0,A,88 03437 (ZEOLAB) 19 May 1988 see page 1, line 1-22 see page 5; claims 1-5 -----</p>	1,7,10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5059567	22-10-91	CA-A- 1327962	22-03-94
GB-A-1186934	08-04-70	DE-A- 1667471	16-06-71
		FR-A- 1523979	13-09-68
		NL-A- 6707192	27-11-67
		US-A- 3506400	14-04-70
FR-A-2418198	21-09-79	BE-A- 874373	22-08-79
		CA-A- 1131195	07-09-82
		DE-A- 2906656	30-08-79
		GB-A,B 2014970	05-09-79
		JP-A- 54122700	22-09-79
		NL-A- 7901415	27-08-79
WO-A-8803437	19-05-88	SE-B- 451544	19-10-87
		AT-T- 138830	15-06-96
		DE-D- 3751828	11-07-96
		EP-A- 0332632	20-09-89
		JP-B- 2514996	10-07-96
		JP-T- 2502627	23-08-90
		US-A- 5013700	07-05-91

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No  
PCT/FR 96/00956

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 B01J20/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,5 059 567 (LINSTEN) 22 Octobre 1991 voir colonne 2-3; exemple 1 voir colonne 7-8; revendications 1-27 ---	1,3,4,6
A	GB,A,1 186 934 (ESSO RESEARCH) 8 Avril 1970 voir page 11; exemple 3 voir page 12-13; revendications 1-15 ---	1,3,4,7
A	FR,A,2 418 198 (UNION CARBIDE) 21 Septembre 1979 voir page 13, ligne 13 - page 15, ligne 20 --- -/-	1,3-6,10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 Octobre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31. 10. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wendling, J-P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No

PCT/FR 96/00956

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEM. ING. TECHN. WEINHEIM, vol. 66, no. 10, 1992, pages 915-925, XP002015639 W. OTTEN: "EINSATZMÖGLICHKEITEN HYDROPHOBER ZEOLITHE IN DER ADSORPTIONSTECHNIK" voir page 916, colonne 2 voir page 919, colonne 2 - page 920, colonne 1</p>	1,10,11
A	<p>--- WO,A,88 03437 (ZEOLAB) 19 Mai 1988 voir page 1, ligne 1-22 voir page 5; revendications 1-5 -----</p>	1,7,10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR 96/00956

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5059567	22-10-91	CA-A- 1327962	22-03-94
GB-A-1186934	08-04-70	DE-A- 1667471	16-06-71
		FR-A- 1523979	13-09-68
		NL-A- 6707192	27-11-67
		US-A- 3506400	14-04-70
FR-A-2418198	21-09-79	BE-A- 874373	22-08-79
		CA-A- 1131195	07-09-82
		DE-A- 2906656	30-08-79
		GB-A,B 2014970	05-09-79
		JP-A- 54122700	22-09-79
		NL-A- 7901415	27-08-79
WO-A-8803437	19-05-88	SE-B- 451544	19-10-87
		AT-T- 138830	15-06-96
		DE-D- 3751828	11-07-96
		EP-A- 0332632	20-09-89
		JP-B- 2514996	10-07-96
		JP-T- 2502627	23-08-90
		US-A- 5013700	07-05-91